

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-166175
(P2003-166175A)

(43)公開日 平成15年6月13日(2003.6.13)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
D 0 6 M 15/263		D 0 6 M 15/263	4 J 0 1 1
C 0 8 F 2/30		C 0 8 F 2/30	Z 4 J 1 0 0
220/12	Z A B	220/12	Z A B 4 L 0 3 3
D 0 6 M 13/422		D 0 6 M 13/422	
15/53		15/53	
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 16 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-365793(P2001-365793)

(22)出願日 平成13年11月30日(2001. 11. 30)

(71)出願人 000004592

日本カーバイド工業株式会社
東京都港区港南2丁目11番19号

(72)発明者 上前 昌巳

栃木県佐野市米山南町53 日本カーバイド
工業株式会社社宅3-204

(72)発明者 佐藤 正明

栃木県佐野市米山南町53 日本カーバイド
工業株式会社佐野寮304

(72)発明者 井ヶ田 和博

栃木県佐野市米山南町46-14

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 繊維加工用架橋型樹脂水性組成物

(57)【要約】

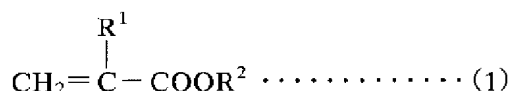
【課題】比較的穏やかな加工条件下で加工することができ、有害物質の発生や排水中への混入がなく、且つ優れた樹脂加工繊維製品が得られる繊維加工用架橋型樹脂水性組成物の提供。

【解決手段】アルキルフェニル系界面活性剤を実質的に含まず、特定のノニオン系界面活性剤を主成分として含む界面活性剤の存在下に、カルボニル基含有単量体を含む特定のアクリル系単量体を乳化共重合してなる、特定ガラス転移点(Tg)範囲のカルボニル基含有アクリル系共重合体に対して、カルボジヒドラジドを特定量含有してなることを特徴とする繊維加工用架橋型樹脂水性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】カルボニル基含有アクリル系共重合体(A)と、分子中に複数のヒドラジド残基を有するヒドラジン誘導体(B)とを含有してなる繊維加工用架橋型樹脂水性組成物において：上記共重合体(A)が、アルキルフェニル系界面活性剤を実質的に含まず、炭素数10～20の脂肪族アルコールポリオキシエチレンエーテル型ノニオン系界面活性剤を主成分として含む界面活性剤の存在下に、下記単量体(a)～(e)、(a) 下記一般式(1)で表される単量体 45～94.4重量%、

【化1】



(但し、式中R¹は水素又はメチル基、R²は炭素数1～10の直鎖もしくは分枝アルキル基を表す)

- (b) シアン化ビニル単量体 5～20重量%、
 (c) カルボニル基含有単量体 0.1～5重量%、
 (d) 炭素数3～5の α 、 β -不飽和モノ-又はジ-カルボン酸 0.5～10重量%、
 (e) 上記単量体(a)～(d)と共重合可能な、該単量体(a)～(d)以外の共単量体0～20重量%、

〔但し、上記(a)～(e)の合計を100重量%とする〕を乳化共重合してなる、ガラス転移点(T_g) -40～+10℃のアクリル系共重合体であること、上記ヒドラジン誘導体(B)がカルボジヒドラジドであること、並びに上記カルボニル基含有アクリル系共重合体(A)のカルボニル基1当量に対して該ヒドラジン誘導体(B)を0.25～2当量含有することを特徴とする樹脂水性組成物。

【請求項2】炭素数10～20の脂肪族アルコールポリオキシエチレンエーテル型ノニオン系界面活性剤のエチレンオキシド付加モル数(n)が15～100の範囲である請求項1に記載の樹脂水性組成物。

【請求項3】界面活性剤としてさらに、アルキルフェニル系以外のアニオン系界面活性剤を含有する請求項1に記載の樹脂水性組成物。

【請求項4】アニオン系界面活性剤の使用量が、有効成分として、全界面活性剤の使用量の40重量%以下である請求項3に記載の樹脂水性組成物。

【請求項5】全界面活性剤の使用量が、有効成分としてアクリル系共重合体100重量部に対して、1～10重量部の範囲である請求項1に記載の樹脂水性組成物。

【請求項6】単量体(a)が、ブチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレートよりなる群から選ばれる1種以上の単量体である請求項1に記載の樹脂水性組成物。

【請求項7】単量体(b)が(メタ)アクリロニトリルである請求項1に記載の樹脂水性組成物。

【請求項8】単量体(c)がジアセトン(メタ)アクリルアミドである請求項1に記載の樹脂水性組成物。

【請求項9】アクリル系共重合体(A)の水性媒体中における分散粒子の平均粒子径が0.2 μ m以上である請求項1に記載の樹脂水性組成物。

【請求項10】上記樹脂水性組成物から形成される厚さ3～5mmの架橋フィルムの動的粘弾性曲線におけるゴム状領域の上限が160℃以上の温度域まで及ぶ請求項1に記載の樹脂水性組成物。

【請求項11】捺染バインダー用、カーペット及び自動車シートバック用に使われる請求項1に記載の樹脂水性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、天然繊維、再生繊維、合成繊維等からなる織布、編布、不織布、フェルト、紙など繊維基材の樹脂加工剤のバインダー、例えば、不織布バインダー、捺染バインダー、コーティング剤用バインダー、含浸加工剤用バインダー、カーペットバック用バインダー、植毛加工用バインダー等として有用であり、特に自動車のシートやインテリアなどに用いられる織布もしくは編布のコーティング剤用又は含浸加工剤用バインダー、及び繊維基材にプリント捺染するためのスクリーン捺染用バインダーとして好適に用いられる架橋型樹脂水性組成物に関する。

【0002】また詳しくは、本発明は、繊維基材の樹脂加工に際して健康上有害なホルムアルデヒドを発生させることがなく、またその際生じる排水中に生物の内分泌機能破壊物質を含まず、且つ得られる樹脂加工された繊維製品も実質的にホルムアルデヒドなどの有害物質を含有することのない、環境衛生上の卓越した特性を有する繊維加工用架橋型樹脂水性組成物に関し、さらに詳しくは、カルボニル基含有アクリル系共重合体(A)と、分子中に複数のヒドラジド残基を有するヒドラジン誘導体(B)とを含有してなる繊維加工用架橋型樹脂水性組成物において：該アクリル系共重合体(A)が、アルキルフェニル系界面活性剤を実質的に含まず、炭素数10～20の脂肪族アルコールポリオキシエチレンエーテル型ノニオン系界面活性剤を主成分として含む界面活性剤の存在下に、特定の(メタ)アクリル酸エステル(a)、シアン化ビニル単量体(b)、カルボニル基含有単量体(c)、不飽和カルボン酸(d)を必須成分として、それぞれ特定量を乳化共重合してなる、特定ガラス転移点(T_g)範囲のアクリル系共重合体であり、これに対して、該ヒドラジン誘導体(B)としてカルボジヒドラジドを特定量含有してなることを特徴とする樹脂水性組成物に関する。

【0003】

【従来の技術】従来から、各種の樹脂加工された繊維製品を得るため、前記繊維基材に水性樹脂エマルジョンを主成分とする樹脂加工剤を用いることは公知であり、例えば、織布や編布などの繊維基材に水性樹脂エマルジョンを主成分とする顔料捺染剤を用いてプリント捺染する

ことも知られている。

【0004】このような顔料捺染剤用のバインダーとしては、多くの水溶性合成樹脂又は水分散型樹脂の使用が知られており、アクリル系共重合体エマルジョンもしばしば使用されている。アクリル系共重合体エマルジョンは比較的安価で、耐候性に優れ、共重合体組成の選択の自由度が高く所望の風合いの製品を提供することが可能であり、且つ堅牢度も比較的良好であるという長所を有しており現在広く使用されているが、堅牢度、耐洗濯性及び耐ドライクリーニング性と共に、貯蔵時に製品の表面同士ブロッキングの発生や使用時の埃などによる汚染を防止するための不粘着性を同時に満足するものはほとんど存在しない。

【0005】また自動車のシートやインテリアなどに用いられる織布もしくは編布のコーティング剤用又は含浸加工剤用バインダーとしては、耐候性、柔軟性と共に不粘着性が要求される。

【0006】これらの課題を改善するために、自己架橋性官能基や反応性官能基を付加した自己架橋型又は反応型のアクリル系共重合体エマルジョンも使用可能であるが、加工に高温を要するものが多く基布が変形を起こすことがあり、また自己架橋性官能基や併用する架橋剤によっては基布が変色することもあり、さらに架橋反応時に多量のホルムアルデヒド等の有害物質が発生し、それが加工された繊維製品に残留するなどの問題もある。そのためこれら繊維加工の分野では、比較的穏やかな加工条件下で加工することができ、且つホルムアルデヒドなどの有害物質を発生することのないバインダーの出現が強く要望されている。

【0007】さらに最近、このようなアクリル系共重合体エマルジョンに汎用されているアルキルフェニル基を含む界面活性剤が排水中に含まれて河川等に排出されると、その加水分解によって生じるアルキルフェノールが、それら河川及びそれが流入する海の中に生息する生物、特に魚貝類に取り込まれて、それら生物の内分泌機能（エンドクリン）破壊物質（所謂、環境ホルモン）として作用することが知られるようになった。このようなアルキルフェノールは、これら魚介類の摂取を通して、又は直接それら河川等の水を使用する上水道の水を通して、人の体内に入る危険性が高いことが指摘されている。

【0008】このような問題点を解決するための架橋システムについても幾つかの提案がなされており、例えば、特開昭54-110248号公報にはヒドラジン誘導体を含むカルボニル基含有共重合物の水性分散液の使用について提案されている。そしてこの提案には、本発明に用いるカルボジヒドラジドの使用についても開示されている。

【0009】しかしながら上記提案の具体的な実施態様である実施例においては、カルボジヒドラジドは、アク

リルアミドビバリンアルデヒドを共重合したブタジエン・スチレン・アクリル共重合体エマルジョンに対して用いられており、ジエン系単量体を含まない共重合体エマルジョンに用いられたものではない。そしてこの実施例による水性分散液を繊維加工用バインダーとしたとき、得られる樹脂加工繊維製品は耐候性や耐溶剤性の点で問題がある。また該提案の実施例には、本発明に用いるジアセトンアクリルアミドを含む各種のアルド基もしくはケト基を含む単量体を共重合した、ジエン系単量体を含まないアクリル系又はアクリル・スチレン系共重合体エマルジョンに、コハク酸ジヒドラジドなどカルボジヒドラジド以外の各種ヒドラジン誘導体を配合した水性分散液も記載されているが、これらは何れもアルキルフェニル系界面活性剤又はアルキル硫酸ナトリウム塩を用いて乳化共重合されたものであって、本発明のように特定の脂肪族アルコールポリオキシエチレンエーテル型ノニオン系界面活性剤を主成分として含む界面活性剤の存在下に乳化共重合されたものではない。

【0010】

【発明が解決すべき課題】本発明者等は、前記の如く比較的穏やかな加工条件下で加工することができ、ホルムアルデヒドなどの有害物質の発生や、排水中へのアルキルフェニル系界面活性剤などの環境ホルモン原因物質の混入がなく、且つ得られる樹脂加工繊維製品が優れた柔軟性と共に、堅牢度、耐洗濯性、耐ドライクリーニング性、不粘着性、耐熱性、耐候性等の諸物性を保持するような繊維加工用架橋型樹脂水性組成物を開発するための研究を行った。

【0011】先ず架橋システムとして、ホルムアルデヒドなど有害物質の発生のないカルボニル基含有アクリル系共重合体をヒドラジン誘導体で架橋する方法を検討したところ、ヒドラジン誘導体としてアジピン酸ジヒドラジドなどを使用すると、得られる樹脂加工繊維製品が、意外なことに少量のホルムアルデヒドを含有していることを見出した。これは大気中に微量存在するホルムアルデヒドをヒドラジン誘導体が選択的に吸着して濃縮するためと思われる。そして本発明者等の研究によれば、意外にも、ヒドラジン誘導体としてカルボジヒドラジドを使用したときにのみ、ホルムアルデヒドの検出量が極微量に抑えられることを見出した。

【0012】また、アルキルフェニル系界面活性剤を含まず、特定の脂肪族アルコールポリオキシエチレンエーテル型ノニオン系界面活性剤を主成分として含む界面活性剤を用いて、ジアセトンアクリルアミドなどのカルボニル基含有単量体を含むアクリル系単量体を共重合して得られるアクリル系共重合体水性分散液に、ヒドラジン誘導体としてアジピン酸ジヒドラジドなどを配合して得られる組成物のフィルム物性を調べたところ、十分な架橋が形成されないこと、そして意外にもヒドラジン誘導体としてカルボジヒドラジドを用いたときにのみ十分な

架橋が形成されることを見出し、さらに研究を続けた結果本発明に至った。

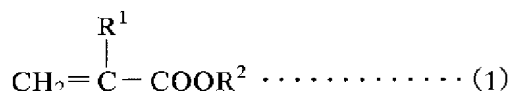
【0013】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、カルボニル基含有アクリル系共重合体(A)と、分子中に複数のヒドラジド残基を有するヒドラジン誘導体(B)とを含有してなる繊維加工用架橋型樹脂水性組成物において：

【0014】上記共重合体(A)が、アルキルフェニル系界面活性剤を実質的に含まず、炭素数10～20の脂肪族アルコールポリオキシエチレンエーテル型ノニオン系界面活性剤を主成分として含む界面活性剤の存在下に、下記単量体(a)～(e)、(a) 下記一般式(1)で表される単量体45～94.4重量%、

【0015】

【化2】



【0016】(但し、式中R¹は水素又はメチル基、R²は炭素数1～10の直鎖もしくは分枝アルキル基を表す)

【0017】(b) シアン化ビニル単量体 5～20重量%、(c) カルボニル基含有単量体 0.1～5重量%、(d) 炭素数3～5のα,β-不飽和モノ-又はジ-カルボン酸 0.5～10重量%、(e) 上記単量体(a)～(d)と共重合可能な、該単量体(a)～(d)以外の共単量体0～20重量%、〔但し、上記(a)～(e)の合計を100重量%とする〕

【0018】を乳化共重合してなる、ガラス転移点(T_g) -40～+10℃のアクリル系共重合体であること、上記ヒドラジン誘導体(B)がカルボジヒドラジドであること、並びに上記カルボニル基含有アクリル系共重合体(A)のカルボニル基1当量に対して該ヒドラジン誘導体(B)を0.25～2重量部含有することを特徴とする樹脂水性組成物が提供される。以下本発明を詳細に説明する。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の繊維加工用架橋型樹脂水性組成物に用いられるアクリル系共重合体(A)は、主成分として前記一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステル(a)〔以下主単量体(a)ということがある〕を共重合してなるものである。

【0020】このような主単量体(a)としては、前記一般式(1)におけるR¹が水素であり、R²が炭素数1～10の直鎖もしくは分枝アルキル基である単量体、具体的には、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、i-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、i-ブチルアクリレート、n-ペンチルアクリレート、n-オクチルアクリレート、i-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-ノニルアクリレート、i-ノニルアクリレート、n-デシルアクリレート等のアクリル酸エステル単量体；前記一般式(1)におけるR¹がメチル基であり、XがCOOR²であって、R²が炭素数

1～12の直鎖もしくは分枝アルキル基である単量体、具体的には、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-デシルメタクリレート等のメタクリル酸エステル単量体；などを挙げることができる。

【0021】これら主単量体(a)のうち、他の単量体との共重合性、重合安定性、得られる架橋型樹脂水性組成物を用いて加工された繊維製品の耐洗濯性などよきの観点から、ブチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレートの使用が特に好ましい。

【0022】上記主単量体(a)の使用量は、所期のアクリル系共重合体(A)を構成する単量体(a)～(e)の合計100重量%に対して45～94.4重量%で有ることが必要であり、好ましくは60～90重量%、さらに好ましくは70～85重量%であるのがよい。主単量体(a)の使用量が該下限値未満と少なすぎるとは、得られる樹脂加工繊維製品の耐洗濯性、耐溶剤性、柔軟性、耐ブロッキング性等の品質バランスが不十分となりがちとなり好ましくなく、一方、該上限値を超えて多すぎるとは、相対的にシアン化ビニル単量体(b)、カルボニル基含有単量体(c)及び/又は不飽和カルボン酸(d)が少なくなると、耐溶剤性、耐ブロッキング性、耐洗濯性が不足しがちで好ましくない。

【0023】前記必須単量体(b)であるシアン化ビニル単量体としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を挙げることができる。

【0024】必須単量体(b)の使用量は、前記単量体(a)～(e)の合計100重量%に対して5～20重量%の範囲内であることが必要であり、好ましくは6～18重量%、さらに好ましくは7～16重量%であるのがよい。該単量体(b)の使用量が、該下限値未満と少なすぎるとは、得られる架橋型樹脂水性組成物を樹脂加工用バインダー、特に顔料塗染用バインダーとして用いたときの加工繊維製品の耐ドライクリーニング性、耐熱性、耐ブロッキング性等が不十分となりがちで好ましくない。一方、使用量が該上限値を超えて多すぎると、得られる該繊維製品の柔軟性が損なわれる傾向にあり好ましくない。

【0025】前記必須単量体(c)であるカルボニル基含有単量体としては、分子中に少なくとも1個のアルド基またはケト基と1個の重合可能な二重結合を有する単量体、すなわち、特に重合可能なモノエチレン系不飽和のアルド化合物及びケト化合物であって、エステル結合(—COO—)、カルボキシル基(—COOH)のみを有する化合物は除外される。

【0026】このような単量体の具体例としては、例えば、アクロレイン、ジアセトンアクリルアミド、ホルミルスチロール、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソブチルケトン、(メタ)アクリルオキシアルキルプロパナール、ジアセトンアクリレート、アセトンアクリレート、ジアセトンアクリレート、ジアセトンメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート

-アセチルアセテート、ブタンジオール-1,4-アクリレート-アセチルアセテートを挙げることができる。入手の容易性、重合反応操作の容易性などの観点から、これらの中でもジアセトンアクリルアミド及びビニルメチルケトンが好ましく、ジアセトンアクリルアミドが特に好ましい。

【0027】上記カルボニル基含有単量体(c)の使用量は、前記単量体(a)～(e)の合計100重量%に対して0.1～5重量%の範囲内であることが必要であり、好ましくは0.2～3重量%、さらに好ましくは0.3～2重量%であるのがよい。該単量体(c)の使用量が該上限量を超えて多すぎると、得られる架橋型樹脂水性組成物の皮膜が脆くなる傾向にあり、加工繊維製品の堅牢度がかえって低下することがあるので好ましくない。一方、該単量体(c)の使用量が該下限量未満で少なすぎると、得られる架橋型樹脂水性組成物を樹脂加工用バインダー、特に顔料塗染用バインダーとして用いたときの加工繊維製品の耐ドライクリーニング性、耐熱性、耐ブロッキング性等が不十分となりがちで好ましくない。

【0028】前記必須単量体(d)である炭素数3～5の α , β -不飽和モノ-又はジ-カルボン酸〔以下不飽和カルボン酸(d)ということがある〕としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸などを挙げることができる。これらの中では、アクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸の利用がより好ましい。

【0029】単量体(d)の使用量は、前記単量体(a)～(e)の合計100重量%に対して0.5～10重量%の範囲内であることが必要であり、好ましくは0.6～6重量%、さらに好ましくは0.8～4重量%であるのがよい。該単量体(d)の使用量が該上限量を超えて多すぎると、共重合に際して重合安定性が損なわれたり、貯蔵時に共重合体水性分散液がゲル化を起こしたりすることがあり、また得られる樹脂加工品の耐水性が不十分となりがちで好ましくない。一方、該使用量が該下限量未満で少なすぎると、得られる架橋型樹脂水性組成物が貯蔵安定性及び機械安定性(分散物を狭い間隙に充填してせん断力を加えた時の耐分散破壊性)が不足しがちになるので好ましくない。

【0030】前記の、必要に応じて用いられる単量体(e)は、前記単量体(a)～(d)と共重合可能な、該単量体(a)～(d)以外の共単量体である。このような単量体の具体例としては、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、「パーサチック酸ビニル」(商品名)(好ましくは酢酸ビニル)等の飽和脂肪酸ビニルエステル；例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン(好ましくはスチレン)等の芳香族ビニル単量体；などを挙げることができる。

【0031】さらにまた共単量体(e)としては、必要に応じて、分子内に1個のラジカル重合性不飽和基の他に

少なくとも1個の官能基を有する単量体であって、上記単量体(b)及び(c)以外の単量体(以下、官能性共単量体ということがある)を共重合することもできる。

【0032】このような官能性共単量体としては、官能基として、例えば、アミド基もしくは置換アミド基、アミノ基もしくは置換アミノ基、ヒドロキシル基、低級アルコキシル基、エポキシ基、メルカプト基又は珪素含有基等を有する単量体を挙げることができ、また、分子内にラジカル重合性不飽和基を2個以上有する単量体も使用できる。

【0033】これら官能性共単量体の具体例としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-n-ブトキシメチルアクリルアミド、N-i-ブトキシメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド等のアミド基もしくは置換アミド基含有単量体；例えば、アミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート等のアミノ基もしくは置換アミノ基含有単量体；

【0034】例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、アリルアルコール、メタリルアルコール、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート等のヒドロキシル基含有単量体；例えば、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-n-ブトキシエチルアクリレート、2-メトキシエトキシエチルアクリレート、2-エトキシエトキシエチルアクリレート、2-n-ブトキシエトキシエチルアクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-n-ブトキシエチルメタクリレート、2-メトキシエトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエトキシエチルメタクリレート、2-n-ブトキシエトキシエチルメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート等の低級アルコキシル基含有単量体；

【0035】例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルアリルエーテル、グリシジルメタリルエーテル等のエポキシ基含有単量体；アリルメルカプタン等のメルカプト基含有単量体；

【0036】例えば、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリプロモシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ-n-プロポキシシラン、ビニルトリ-i-プロポキシシラン、ビニルトリ-n-ブトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリス(2-ヒドロキシメトキシエトキシ)シラ

ン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルジエトキシシラン、ビニルエトキシシラジオール、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、2-アクリルアミドエチルトリエトキシシラン等の珪素含有基を有する単量体；

【0037】例えば、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,2-プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート等の2個以上のラジカル重合性不飽和基を有する単量体；等の単量体群を挙げることができる。

【0038】このような共単量体(e)の使用量は、前記単量体(a)～(e)の合計100重量%に対して、一般に0～20重量%、好ましくは0～15重量%、特に好ましくは0～10重量%であるのがよい。該共単量体(e)の使用量は、その種類により変わるので一義的には決められないが、得られる本発明の架橋型樹脂水性組成物の優れた性能を損なわないように上記範囲内の量で適宜に選択することができる。該共単量体(e)の使用量が上記範囲の上限値を超えて多すぎると、乳化重合安定性及び得られる共重合体水性分散液の安定性が損なわれる傾向にあり、また、得られる樹脂加工品の耐水性が不十分となりがちで好ましくない。また該使用量を上記範囲とした場合には共重合体水性分散液の貯蔵安定性及び機械的安定性が損なわれず、また、得られる樹脂加工品の耐水性、耐溶剤性などの向上が期待できる。

【0039】本発明におけるアクリル系共重合体は、そのガラス転移点(Tg)が-40～+10℃の範囲であることが必要であり、-35～-5℃の範囲であることが好ましい。Tgが該上限温度を超えて高すぎると、得られる樹脂加工繊維製品の風合いが硬くなりすぎるので好ましくなく、該下限温度未満と低すぎると、得られる樹脂加工繊維製品に粘着感が生じがちであり、また十分な強度が得られない傾向にあるので好ましくない。

【0040】なお、本発明において、アクリル系共重合体のガラス転移点(Tg)は下記により測定決定された値である。

【0041】ガラス転移点(Tg)：厚さ約0.05mmアルミ

ニウム箔製の、内径約5mm、深さ約5mmの円筒型のセルに、アクリル系共重合体の水性分散液の試料約10mgを秤り取り、100℃で2時間乾燥したものを測定試料とする。セイコー電子工業(株)製SSC-5000型示差走査熱量計(Differential Scanning Calorimeter)を用い、-150℃から昇温速度10℃/minで測定する。

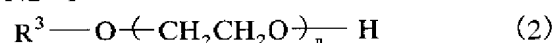
【0042】本発明の繊維加工用架橋型樹脂水性組成物に用いられるアクリル系共重合体は、前記の単量体(a)～(e)を、アルキルフェニル系界面活性剤を実質的に含まず、炭素数10～20の脂肪族アルコールポリオキシエチレンエーテル型ノニオン系界面活性剤を主成分として含む界面活性剤の存在下に乳化共重合してなるものである。

【0043】ここで、「アルキルフェニル系界面活性剤を実質的に含まず」とは、乳化共重合に当たって、該アルキルフェニル系界面活性剤を意図的には使用しないことを意味するものであり、仮に各素原料中に夾雑物として該界面活性剤が含まれていたとしても、乳化共重合の結果得られるアクリル系共重合体水性分散液中に含まれるアルキルフェニル系界面活性剤の量は100ppm以下、好ましくは50ppm以下であることを意味する。

【0044】本発明における乳化重合においては、必須のノニオン系界面活性剤として、下記一般式(2)で示される、炭素数10～20の脂肪族アルコールポリオキシエチレンエーテル型ノニオン系界面活性剤が使用される。

【0045】

【化3】



(式中、R³は炭素鎖に結合する水素の一部がフッ素もしくはヒドロキシル基で置換されていてもよい炭素数10～20の直鎖又は分枝鎖の脂肪族基を表す)

【0046】上記一般式(2)における脂肪族基としては、炭素鎖に結合する水素が置換されていない直鎖のアルキル基又はアルケニル基であることが好ましく、炭素鎖に結合する水素が置換されていない直鎖のアルキル基であることが特に好ましい。

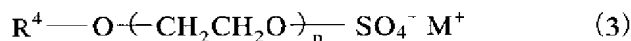
【0047】このような好適なノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンパルミチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル(好ましくはポリオキシエチレンラウリルエーテル)等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、及びポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルケニルエーテルを例示することができる。

【0048】また、上記のノニオン系界面活性剤におけるポリオキシエチレン鎖の長さ(nの値)としては、好ましくは10～120の範囲、より好ましくは15～100の範囲、さらに好ましくは17～90の範囲であるのがよい。nの値が該範囲内であれば、水性乳化重合の際の凝集物の

発生が少なく、得られる水性分散液の機械的及び化学的安定性が良好なので好ましい。

【0049】このような前記一般式(2)で示されるノニオン系界面活性剤は、それぞれ単独で又は2種以上組み合わせ使用することができ、その使用量は、得られるアクリル系共重合体100重量部に対して、すなわち前記単量体(a)～(e)の合計100重量部に対して、該ノニオン系界面活性剤有効成分で0.6～10重量部であることが好ましく、1～6重量部の範囲であることが特に好ましい。該ノニオン系界面活性剤の使用量が、該上限値以下であれば、水性乳化重合に際して重合安定性が良好であると共に、得られる水性分散液の繊維基材への密着性を損なうことがなく、さらに得られる樹脂加工繊維製品が優れた耐水強度を有しているのが好ましい。一方、該下限値以上であれば、水性乳化重合の際の凝集物の発生や乳化状態の破壊、得られる水性分散液の貯蔵安定性や機械的安定性の低下などの不都合を引き起こすことがないので好ましい。

【0050】本発明のアクリル系共重合体の乳化重合に際しては、必要に応じて、前記必須のノニオン系界面活性剤の一部を、アルキルフェニル系界面活性剤以外のノニオン系界面活性剤で置き換えることができる。このよ

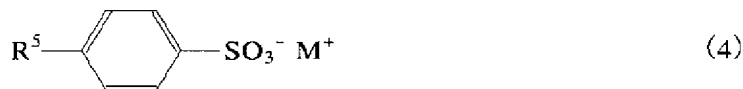


(式中、 R^4 は炭素鎖に結合する水素の一部がフッ素もしくはヒドロキシル基で置換されていてもよい炭素数10～20の直鎖又は分枝鎖の脂肪族基を表し、 M^+ は Na^+ 、 K^+ 又は NH_4^+ 等の一価の対イオンを表す)

【0054】で示されるポリオキシエチレンアルキル又はアルケニルエーテル硫酸エステル塩型アニオン系界面活性剤が好適に使用される。

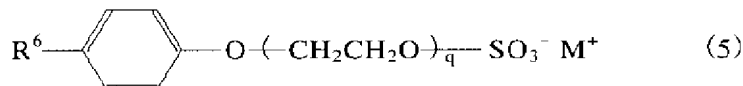
【0055】上記一般式(3)における脂肪族基としては、炭素鎖に結合する水素が置換されていない直鎖のアルキル基又はアルケニル基であることが好ましく、炭素鎖に結合する水素が置換されていない直鎖のアルキル基であることが特に好ましい。

【0056】このような好適なアニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンパルミチルエーテ



(式中、 R^5 は炭素数10～20のアルキル基、 M^+ は Na^+ 、 K^+ 又は NH_4^+ 等の一価の対イオンを表す)

【0060】で示されるアルキルアリアルスルホン酸塩型アニオン系界面活性剤を例示することができ、具体的にはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等を例示す



うなノニオン系界面活性剤としては、例えば、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレート等のソルビタン高級脂肪酸エステル類；例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等のポリオキシエチレンソルビタン高級脂肪酸エステル類；例えば、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレート等のポリオキシエチレン高級脂肪酸エステル類；例えば、グリセロールモノオレート、グリセロールモノステアレート等のグリセロール高級脂肪酸エステル類；例えば、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン・ブロックコポリマー；等を例示することができる。

【0051】本発明におけるアクリル系共重合体の乳化重合に際しては、前記必須のノニオン系界面活性剤と共に、必要に応じてさらに、アルキルフェニル系以外のアニオン系界面活性剤を併用することができる。

【0052】このようなアニオン系界面活性剤としては、例えば、下記一般式(3)、

【0053】

【化4】

ル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンステアリルエーテル硫酸エステル塩等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、及びポリオキシエチレンオレイルエーテル硫酸エステル塩等のポリオキシエチレンアルケニルエーテル硫酸エステル塩を例示することができる。

【0057】また、上記のアニオン系界面活性剤におけるポリオキシエチレン鎖の長さ(pの値)としては、好ましくは5～50の範囲、より好ましくは10～40の範囲、さらに好ましくは15～30の範囲であるのがよい。

【0058】本発明において用いることのできるアニオン系界面活性剤としては、また、下記一般式(4)、

【0059】

【化5】

ることができる。

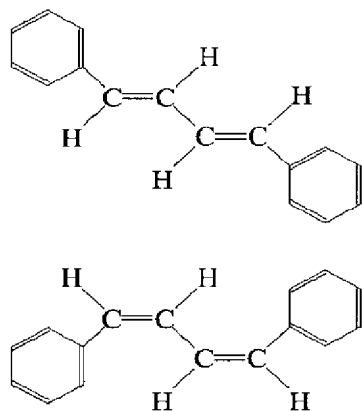
【0061】本発明において用いることのできるアニオン系界面活性剤としては、さらに、下記一般式(5)、

【0062】

【化6】

(式中、 R^6 は1つ以上の芳香環を含む炭化水素基、 M^+ は Na^+ 、 K^+ 又 NH_4^+ 等の一価の対イオンを表す)

【0063】で示されるポリオキシエチレン多環フェニルエーテル型アニオン系界面活性剤を例示することができる。



【0066】また、一般式(5)で示されるアニオン系界面活性剤におけるポリオキシエチレン鎖の長さ(q の値)としては、一般に4~50の範囲であり、好ましく5~45の範囲であるのがよい。これらアニオン系界面活性剤の具体例としては、例えば、ハイテノールNF-13、ハイテノールNF-17〔商品名；以上第一工業製薬(株)製〕、ニューコール707SF、ニューコール710SF、ニューコール714SF、ニューコール723SF、ニューコール740SF〔商品名；以上日本乳化剤(株)製〕等を挙げることができる。

【0067】本発明で用いることのできるアニオン系界面活性剤としては、さらに、例えば、オレイン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム等の高級脂肪酸塩；例えば、モノオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルスルホコハク酸ナトリウム等のアルキルスルホコハク酸エステル塩及びその誘導体；等を例示することができる。

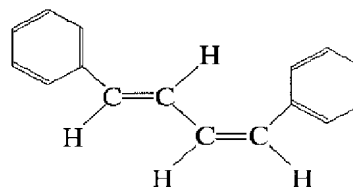
【0068】アニオン系界面活性剤は、それぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用することができ、その使用量は、得られるアクリル系共重合体100重量部に対して、該アニオン系界面活性剤有効成分として合計で5重量部以下であることが好ましく、0.1~2重量部の範囲であることが特に好ましい。該アニオン系界面活性剤の使用量が、該上限値以下であれば、得られる水性分散液の機械的安定性、化学的安定性がよく、また得られる樹脂加工繊維製品の吸水性、保水性がよいので好ましい。また、該下限値以上用いることによって、水性乳化重合の際の凝集物の発生や乳化状態の破壊を防止し、得られる水性分散液の貯蔵安定性や機械的安定性を向上させる可能性があるため好ましい。

【0069】さらに、アニオン系界面活性剤の使用の割合は、使用される全界面活性剤量に対して、有効成分比

【0064】上記一般式(5)における R^6 は、下記3種の構造式で示されるジスチリルの何れか又はそれらの混合物から誘導されたものであることが好ましい。

【0065】

【化7】



率で40重量%以下であることが好ましく、5~30重量%の範囲内であることがより好ましい。該使用割合が該上限値以下であれば、得られる水性分散液の化学的安定性が優れており、さらにこの水性分散液を用いて得られる樹脂加工繊維製品が卓越した吸水性、保水性を有するので好ましい。また該下限値以上用いることにより、乳化重合の際の凝集物の発生や乳化状態の破壊、得られる水性分散液の貯蔵安定性や機械的安定性を向上させることができるので好ましい。

【0070】さらにまた、本発明におけるアクリル系共重合体の重合に際しての全界面活性剤の使用量は、有効成分としてアクリル系共重合体100重量部に対して、1~10重量部の範囲であることが好ましく、1.5~8重量部の範囲であることがより好ましく、2.5~7重量部の範囲であることが特に好ましい。該使用割合が該上限値以下であれば、乳化重合安定性が優れており、得られる水性分散液の機械的安定性、化学的安定性が優れていると共に、水性分散液の基材への密着性を阻害せずに吸水性、保水性のよい樹脂加工繊維製品が得られるので好ましい。また該下限値以上用いることにより、乳化重合の際の凝集物の発生や乳化状態の破壊、得られる水性分散液の貯蔵安定性や機械的安定性を向上させることができるので好ましい。

【0071】本発明における水性アクリル系共重合体の乳化重合に際しては、前記のノニオン系及びアニオン系界面活性剤と共に、必要に応じ、且つ本発明の優れた効果を損なわない範囲において、保護コロイドを併用することができる。

【0072】このような保護コロイドとしては、例えば、部分ケン化ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール類；例えば、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチ

ルセルロース塩等のセルロース誘導体；及びグアーガムなどの天然多糖類；などが挙げられる。

【0073】これら保護コロイドの使用量は、例えば、アクリル系共重合体100重量部に対して0～3重量部程度の量を例示できる。

【0074】本発明におけるアクリル系共重合体の乳化重合に際しては、重合開始剤として、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなどの過硫酸塩類；*t*-ブチルハイドロペルオキシド、クメンハイドロペルオキシド、*p*-メンタンハイドロペルオキシドなどの有機過酸化物類；過酸化水素；などを、一種もしくは複数種併用して使用することができる。

【0075】重合開始剤の使用量は適当に選択できるが、例えば、アクリル系共重合体100重量部に対して約0.05～1重量部、より好ましくは約0.1～0.7重量部、特に好ましくは約0.1～0.5重量部の如き使用量を例示することができる。

【0076】また乳化重合に際して、所望により、還元剤を併用することができる。該還元剤としては、例えば、アスコルビン酸、酒石酸、クエン酸、ブドウ糖等の還元性有機化合物；例えば、チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム等の還元性無機化合物を例示できる。

【0077】還元剤の使用量は適宜選択できるが、例えば、アクリル系共重合体100重量部に対して約0.05～1重量部の如き使用量を例示することができる。

【0078】さらにまた、乳化重合に際して、所望により連鎖移動剤を用いることもできる。このような連鎖移動剤としては、例えば、シアノ酢酸；シアノ酢酸の炭素数1～8アルキルエステル類；プロモ酢酸；プロモ酢酸の炭素数1～8アルキルエステル類；例えば、アントラセン、フェナントレン、フルオレン、9-フェニルフルオレンなどの芳香族化合物類；例えば、*p*-ニトロアニリン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、*p*-ニトロ安息香酸、*p*-ニトロフェノール、*p*-ニトロトルエン等の芳香族ニトロ化合物類；例えば、ベンゾキノン、2,3,5,6-テトラメチル-*p*-ベンゾキノン等のベンゾキノン誘導体類；トリブチルボラン等のボラン誘導体；例えば、四臭化炭素、四塩化炭素、1,1,2,2-テトラブromoエタン、トリブromoエチレン、トリクロロエチレン、ブromotriクロロメタン、トリブromoメタン、3-クロロ-1-*p*-ブropen等のハロゲン化炭化水素類；例えば、クロラール、フルアルデヒド等のアルデヒド類；炭素数1～18のアルキルメルカプタン類；例えば、チオフェノール、トルエンメルカプタン等の芳香族メルカプタン類；メルカプト酢酸；メルカプト酢酸の炭素数1～10アルキルエステル類；炭素数1～12のヒドロキシルアルキルメルカプタン類；例えば、ビネン、テルピノレン等のテルペン類；等を挙げることができる。

【0079】上記連鎖移動剤を用いる場合その使用量

は、アクリル系共重合体100重量部に対して約0.005～3重量部であるのが好ましい。

【0080】乳化重合の好適な実施態様としては、前記の界面活性剤及び／又は保護コロイドを含有し、或いはこれらを含有しない水性媒体中に、前記単量体(a)～(e)、界面活性剤及び／又は保護コロイド、重合開始剤、並びに、必要に応じて使用する還元剤を逐次添加する態様を例示することができる。共重合温度は、約40～100℃、好ましくは約50～90℃程度であるのがよい。

【0081】かくして得られたアクリル系共重合体の水性分散液は、必要に応じて、アンモニア水等によってpH調節してもよい。このような分散液は、通常、固形分濃度30～55重量%、粘度10～3000cps（BH型回転粘度計、25℃、20rpm；粘度測定条件以下同様）、pH2～9程度であり、水性媒体中のアクリル系共重合体粒子の平均粒子径は、好ましくは0.2μm以上、より好ましくは0.23～0.35μmであるのがよい。平均粒子径が該下限値以上であれば、比較的低粘度で固形分の高い共重合体水性分散液が得られやすく、各種添加剤との混和性も優れる傾向にあるので好ましい。

【0082】なお本明細書において、共重合体分散粒子の平均粒子径は、日本化学会編「新実験化学講座4 基礎技術3 光（II）」第725～741頁（昭和51年7月20日丸善株式会社発行）に記載された動的光散乱法（以下、DLS法ということがある）により測定された値であり、具体的には以下に述べる方法で測定決定した値である。

【0083】平均粒子径：共重合体水性分散液を蒸留水で5万～15万倍に希釈し、十分に攪拌混合した後、21mmφガラスセル中にパスツールピペットを用いて約10ml採取し、これを動的光散乱光度計「DLS-700」〔大塚電子（株）製〕の所定の位置にセットして、以下の測定条件下で測定し、測定結果をコンピュータ処理して平均粒子径を求める。

【0084】〔測定条件〕

測定温度	24～26℃
クロックレート (Clock Rate)	10μsec
コレルーションチャンネル (Correlation Channel)	512
積算測定回数	200個
光散乱角	90°

【0085】本発明の繊維加工用架橋型樹脂水性分散液は、得られる捺染加工製品など樹脂加工繊維製品の堅牢度、耐洗濯性、耐ドライクリーニング性等の耐久性を向上させるため、得られたアクリル系共重合体の水性分散液に、ヒドラジン誘導体(B)としてカルボジヒドラジドを含有させてなるものである。

【0086】前記のとおり本発明者等は、前記の如く比較的穏やかな加工条件下で加工することができ、ホルムアルデヒドなどの有害物質の発生や、排水中へのアルキルフェニル系界面活性剤などの環境ホルモン原因物質の混入がなく、且つ得られる樹脂加工繊維製品が優れた柔

軟性と共に、堅牢度、耐洗濯性、耐ドライクリーニング性、不粘着性、耐熱性、耐候性等の諸物性を保持するような繊維加工用架橋型樹脂水性組成物を開発するための研究を行ってきた。

【0087】先ず架橋システムとして、ホルムアルデヒドなど有害物質の発生のないカルボニル基含有アクリル系共重合体をヒドラジン誘導体で架橋する方法を検討したところ、アジピン酸ジヒドラジドなどのヒドラジン誘導体の使用では、意外なことに、得られる樹脂加工繊維製品が少量のホルムアルデヒドを含有していることを見出した。これは大気中に微量存在するホルムアルデヒドをヒドラジン誘導体が選択的に吸着して濃縮するためと思われる。そして本発明者等の研究によれば、意外にも、ヒドラジン誘導体としてカルボジヒドラジドを使用したときにのみ、ホルムアルデヒドの検出量が極微量に抑えられることを見出した。

【0088】さらに、アルキルフェニル系界面活性剤を含まず、特定の脂肪族アルコールポリオキシエチレンエーテル型ノニオン系界面活性剤を主成分として含む界面活性剤を用いて、ジアセトンアクリルアミドなどのカルボニル基含有単量体を含むアクリル系単量体を共重合して得られるアクリル系共重合体水性分散液に、ヒドラジン誘導体としてアジピン酸ジヒドラジドなどを配合して得られる組成物のフィルム物性を調べたところ、十分な架橋が形成されないことを見出した。そして意外なことに、ヒドラジン誘導体としてカルボジヒドラジドを用いたときにのみ十分な架橋が形成されることを見出した。

【0089】本発明の繊維加工用架橋型樹脂水性組成物は、前記のカルボニル基を含有するアクリル系共重合体(A)の水性分散液に、ヒドラジン誘導体(B)としてカルボジヒドラジドを含有させてなるものである。

【0090】ヒドラジン誘導体(B)であるカルボジヒドラジドの使用量は、前記アクリル系共重合体(A)のカルボニル基1当量に対し、すなわち該共重合体を構成する前記単量体(a)～(e)のうちカルボニル基含有単量体(c)1モルに対して、0.25～2当量の範囲であることが必要であり、好ましくは0.3～1.5当量、さらに好ましくは0.4～1.2当量の範囲であることが望ましい。カルボジヒドラジドの使用量が該下限値未満で少なすぎると、アクリル系共重合体(A)の架橋が不十分となり、得られる樹脂加工繊維製品の耐洗濯性、耐ドライクリーニング性、不粘着性、耐熱性等の諸物性が不十分となる傾向にあり好ましくない。一方、該上限値を超えて多すぎると、余剰のカルボジヒドラジドが無駄になり、得られる架橋型樹脂水性組成物の皮膜も脆くなり、得られる樹脂加工品の堅牢度がかえって低下する傾向にあるので好ましくない。

【0091】かくして本発明の繊維加工用架橋型樹脂水性組成物は、乾燥させるだけで、カルボジヒドラジドのヒドラジン残基が共重合体のカルボニル基と架橋反応し

て強固な架橋被膜を与えることができ、布、紙、繊維等の被着材に対し強力な密着力を有する被膜を与えると共に、耐熱性、耐水性、耐溶剤性を向上させる。

【0092】一般に、樹脂の架橋度合はその樹脂から形成されるフィルムの動的粘弾性特性を測定することにより知ることができる。

【0093】図1は、樹脂から形成されるフィルムの動的粘弾性特性を表す概念図である。縦軸に弾性率(例えばN/m²)、横軸に温度(℃)をとるとき、一般に樹脂は、極低温域ではガラス状態を呈するガラス状領域で高い弾性率を維持しているが、温度上昇につれて次第に長鎖分子が全体としてゆっくりと動き始め、ある温度を超えると急激にその弾性率が低下する。この時の温度がガラス転移点(Tg)であり、温度上昇に伴って弾性率が急激に低下するこの領域が転移域である。さらに温度が上昇すると再び弾性率の低下率が小さい段丘状の領域、すなわちゴム状領域に至る。この領域では、樹脂の分子鎖の絡み合い(物理的)及び分子の架橋度合(化学的)によって弾性率が維持されるものといわれている。このゴム状領域が高温側にまで及んでいる樹脂は高温弾性率が高いことになる。さらに温度を上昇させると、樹脂は急激にその弾性率を低下させて流動域に至る。この領域では、樹脂の分子鎖は自由熱運動(ブラウン運動)を行うことになる。

【0094】なお本明細書においては、ガラス状領域、転移域、ゴム状領域及び流動域における温度-弾性率曲線の接線の交点をそれぞれu、v及びwとし、それら交点のそれぞれに対応する温度をTu、Tv及びTwとすると、温度Tuはガラス転移点Tgと一致するものとし、この温度より低温の領域をガラス状領域、温度TuとTvとの間を転移域、温度TvとTwとの間をゴム状領域、温度Twは軟化点Tmと一致するものとし、この温度より高温の領域を流動域と定義する。

【0095】本発明の樹脂水性組成物から形成される架橋フィルムの動的粘弾性特性は、そのゴム状領域の上限が高温領域、例えば160℃以上の温度域にまで及んでいる。それに対して非架橋又は低架橋フィルムの動的粘弾性曲線はゴム状領域の上限はより低い温度、例えば140℃以下の温度域までしか及んでおらず、それ以上の温度では流動域に移行してしまう。このことは、本発明の樹脂水性組成物が優れた耐熱性を有していることを示している。

【0096】なお、本明細書において、フィルムの動的粘弾性特性は下記により測定決定された値である。

【0097】動的粘弾性特性：フィルムの動的粘弾性特性は、完全自動低駆動粘弾性測定器〔レオバイブロンDDV-III-EP；東洋ボールドウィン(株)製〕を用いて測定した。測定方法は、該測定器の取扱説明書V-1180に記載されている方法に従った。以下その方法を概説する。

【0098】シリコン製型枠に、乾燥皮膜の厚みが1

～2mmになる量のエマルジョンを流し込み、室温で3日間乾燥後さらに40℃の乾燥器中で8時間乾燥して、得られる乾燥皮膜を試料とした。測定は以下の条件下で行っ

試料寸法：引張試験用 10×50mm 厚さ1～2mm

剪断試験用 10×20mm 厚さ3～5mm；但し剪断試験用の試片は得られた乾燥皮膜を3枚重ねて作成した。

測定温度範囲：引張試験 -80℃～約10℃

剪断試験 約10℃～200℃

昇温速度：3℃/分

測定周波数：11 Hz

【0100】本発明の繊維加工用架橋型樹脂水性組成物は、必要に応じて、さらに各種の添加剤を配合することができる。

【0101】これらの添加剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、セルロース系誘導体、ポリカルボン酸系樹脂、アルキルフェニル系を除く界面活性剤系等の増粘剤及び粘性改良剤；例えば、無機質分散剤（ヘキサメタリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム等）、有機質分散剤〔ノブコスパス 44C（商品名）、ポリカルボン酸系；サンノブコ（株）製〕などの分散剤；例えば、シリコーン系などの消泡剤；例えば、ターペンエチレングリコール、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート等の有機溶剤；老化防止剤；防腐剤・防霉剤；紫外線吸収剤；帯電防止剤；等を挙げることができる。

【0102】以上述べた本発明の繊維加工用架橋型樹脂水性組成物は、天然繊維、再生繊維、合成繊維等からなる織布、編布、不織布、フェルトなど繊維製品の樹脂加工に好適に使用することができ、特に、繊維製品の捺染加工や含浸又はコーティングによるの樹脂加工、特に自動車シートなどの織布、編布等の樹脂加工に有用である。

【0103】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。なお本実施例における試験方法及び評価方法は以下のとおりである。

【0104】(1) 試験シートの作成

下記の配合により調製した捺染糊を用いて綿ブロードに捺染加工し、25℃で24時間乾燥し、試験用シートとした。捺染糊の配合

レデューサー	65
共重合体水性分散液	25
青顔料ペースト	10

【0105】(2) 摩擦堅牢度

(2-1) 耐水性

前(1)項で作成した試験シートを水に10分間浸漬した後、学振型試験器を用いて摩擦堅牢度の測定を行った。摩擦条件

摩擦子 45R、カナキン被覆（水で十分に濡らす。）
荷重 200g

た。

【0099】

回数 100回

評価の基準は次のとおり。

○ …… 摩擦子への色落ちほとんどなし

△ …… 摩擦子への色落ち少しあり

× …… 摩擦子への色落ち多い

【0106】(2-2) 耐パークレン性

前(1)項で作成した試験シートをテトラクロロエチレンに1分間浸漬後、学振型試験機を用いて摩擦堅牢度の測定を行った。

摩擦子 45R、カナキン被覆（テトラクロロエチレンで十分に濡らす。）

荷重 200g

回数 20回

評価の基準は次のとおり。

○ …… 摩擦子への色落ちほとんどなし。

△ …… 摩擦子への色落ち少しあり。

× …… 摩擦子への色落ち多い。

【0107】(3) 耐ブロッキング性

前(1)項で作成した試験用シートについて加工面どおしを合わせ、200g/cm²の荷重で25℃で16時間放置後剥離し、剥離抵抗より耐ブロッキング性を判定した。評価の基準は、次のとおり。

○ …… 剥離時ほとんど抵抗なし

△ …… 剥離時やや抵抗あり

× …… 剥離時抵抗あり

【0108】(4) 風合

前(1)項で作成した試験シートについて手ざわりにより風合を評価した。評価の基準は次のとおり。

○ …… 非常に柔軟

△ …… やや硬い

× …… 硬い

【0109】(5) ホルムアルデヒド含有量試験

前(1)項で作成した試験シートを室内に7日間放置後、JIS L 1041（樹脂加工織物及び編物の試験方法）5.2 遊離ホルムアルデヒド試験、(1.2) アセチルアセトン法、(1.2.1) A法に準拠する方法により測定した。得られる吸光度の値（A-A₀）の値は、0.04以下であることが好ましい。

【0110】〔カルボニル基含有アクリル系共重合体の製造〕

製造例 1

温度計、攪拌機、窒素導入管及び還流冷却器を備えた反応器内にイオン交換水54重量部を仕込み、内温を60℃に昇温させた。一方、別の容器にイオン交換水24重量部、乳化重合用の界面活性剤（以下、単に乳化剤ということがある）として、「DKS NL250」〔ポリオキシエチレン（n=25）ラウリルエーテル型ノニオン系界面活性剤（有効成分濃度100重量％）；第一工業製薬（株）製〕（NL250）3重量部及び「モノゲンY-500」〔ラウリル硫酸エステルソーダ型アニオン系界面活性剤（有効成分濃度100重量％）；第一工業製薬（株）製〕（Y-500）0.4重量部、並びにカルボニル含有単量体(c)としてジアセトンアクリルアミド（DAAM）0.5重量部を仕込んで攪拌溶解して乳化剤水溶液を作成し、次いでこれに、主単量体(a)としてブチルアクリレート（BA）80重量部及びメチルメタクリレート（MMA）10重量部、シアン化ビニル単量体(b)としてアクリロニトリル（AN）8重量部、並びに不飽和カルボン酸(d)としてアクリル酸（AA）1.5重量部よりなる単量体混合物を加えて攪拌し、単量体乳化液を得た。

【0111】反応器の内容物を窒素気流下に攪拌しながら加熱し、反応器内の水温が60℃に達した時点で、重合開始剤及び還元剤として過硫酸カリウム（KPS）及びメタ重亜硫酸ナトリウム（SMBS）をそれぞれ0.1重量部添加した後、単量体乳化液及び2.5重量％の過硫酸カリウム水溶液12重量部、2.5重量％のメタ重亜硫酸ナトリウム12重量部を逐次添加して60℃で約3時間重合反応を行った。重合反応終了後、同温度で約1時間攪拌を継続してから冷却し、次いで25重量％アンモニア水でpHを6～8に調整してカルボニル基含有アクリル系共重合体の水性分散液を得た。得られたアクリル系共重合体の水性分散液は、固形分50.1重量％、pH7.3、粘度120mPa・s（25℃、BH型回転粘度計20rpm）、分散粒子の平均粒子径0.28μmであり、該アクリル系共重合体のTgは-24℃であった。

【0112】製造例2～5

製造例1において、カルボニル含有単量体(c)としてDAAMの使用量を変え又はこれを用いず、必要に応じて主単量体(a)のBA及びMMA使用量を加減する以外は製造例1と同様にして、Tgがほぼ同じアクリル系共重合体の水性分散液を得た。使用した単量体及び乳化剤の組成を表1に、得られたアクリル系共重合体の水性分散液の固形分、pH、粘度及び分散粒子の平均粒子径、並びに該アクリル系共重合体のTgを表2に示した。

【0113】製造例6～17

製造例1において、表1に示すように、主単量体(a)の種類及び／又は量を変え、シアン化ビニル単量体(b)の量を変え又はこれを用いず、カルボニル含有単量体(c)の量を変え、不飽和カルボン酸(d)の種類及び／もしくは量を変え又はこれを用いず、また粉末状の不飽和カルボン酸であるイタコン酸（IA）を用いるときにはこれを

単量体混合物に混合する代わりに乳化剤水溶液に溶解し、必要に応じて、共単量体(e)を用い、乳化剤の種類を変え、さらに乳化剤水溶液の脱イオン水の量を加減する以外は製造例1と同様にして、Tgの異なるアクリル系共重合体の水性分散液を得た。使用した単量体及び乳化剤の組成を表1に、得られたアクリル系共重合体の水性分散液の固形分、pH、粘度及び分散粒子の平均粒子径、並びに該アクリル系共重合体のTgを表2に示した。

【0114】製造例18～19

製造例1において、乳化剤の使用量を変える以外は製造例1と同様にしてアクリル系共重合体の水性分散液を得た。使用した単量体及び乳化剤の組成を表1に、得られたアクリル系共重合体の水性分散液の固形分、pH、粘度及び分散粒子の平均粒子径、並びに該アクリル系共重合体のTgを表2に示した。

【0115】製造例20～21

製造例1において、乳化剤のアニオンとノニオンとの使用割合を変える以外は製造例1と同様にしてアクリル系共重合体の水性分散液を得た。使用した単量体及び乳化剤の組成を表1に、得られたアクリル系共重合体の水性分散液の固形分、pH、粘度及び分散粒子の平均粒子径、並びに該アクリル系共重合体のTgを表2に示した。

【0116】なお、表1において用いられる単量体及び乳化剤の略号は次のとおりである。

EHA：2-ヘキシルアクリレート

BA：ブチルアクリレート

EA：エチルアクリレート

MMA：メチルメタクリレート

AN：アクリロニトリル

DAAM：ジアセトンアクリルアミド

AA：アクリル酸

MAA：メタクリル酸

IA：イタコン酸

St：スチレン

TAC：トリアリルシアヌレート

【0117】NL-180：「DKS NL180」；ポリオキシエチレン（n=22）ラウリルエーテル型ノニオン系界面活性剤（有効成分濃度100重量％）；第一工業製薬（株）製
NL-250：「DKS NL250」；ポリオキシエチレン（n=25）ラウリルエーテル型ノニオン系界面活性剤（有効成分濃度100重量％）；第一工業製薬（株）製
NL-450：「DKS NL450」；ポリオキシエチレン（n=50）ラウリルエーテル型ノニオン系界面活性剤（有効成分濃度100重量％）；第一工業製薬（株）製
Y-500：「モノゲンY-500」；ラウリル硫酸エステル塩型アニオン系界面活性剤（有効成分濃度100重量％）；第一工業製薬（株）製
No.6：「ネオペレックスNo.6」；ドデシルベンゼンスルホン酸塩型アニオン系界面活性剤（有効成分濃度60重量％）；花王（株）製

H-08E : 「ハイテノール-08E」 ; ポリオキシエチレン(n= 8)オレイルエーテル硫酸エステル塩型アニオン系界面活性剤 (有効成分濃度95重量%) ; 第一工業製薬(株)製

【 0 1 1 8 】

【 表 1 】

表 1 アクリル共重合体の単量体組成及び乳化剤組成

項目 実験No.	単量体組成 (重量%)							乳化剤組成					合計使用量 (重量部*)	
	(a)				(b)	(c)	(d)	(e)	ノニオン系 (重量部*)	アニオン系 (重量部*)	アミオン/ノニオン (重量比*)			
	EHA	BA	EA	MMA	AN	DAAM								
製造例 1	---	80	---	10	8	0.5	AA 1.5	---	NL-250	3.0	Y-500	0.4	11.8/88.2	3.4
製造例 2	---	"	---	10.5	"	---	"	---	"	"	"	"	"	"
製造例 3	---	"	---	10.2	"	0.3	"	---	"	"	"	"	"	"
製造例 4	---	79	---	10	"	1.5	"	---	"	"	"	"	"	"
製造例 5	---	76	---	8.5	"	6	"	---	"	"	"	"	"	"
製造例 6	60	29	---	---	"	1.5	"	---	NL-180	"	"	"	"	"
製造例 7	15	50	24	---	"	"	"	---	"	"	"	"	"	"
製造例 8	---	76	---	19	3	0.5	"	---	"	"	"	"	"	"
製造例 9	---	70	12	---	8	"	AA 1.5	St 8	"	"	No.6	0.67	"	"
製造例 10	---	79	---	12.5	"	"	---	---	"	"	08E	0.42	"	"
製造例 11	---	79	---	11.5	"	"	IA 1	---	"	"	"	"	"	"
製造例 12	---	80	---	7.5	"	"	MAA 4	---	"	"	"	"	"	"
製造例 13	---	---	90	---	"	"	AA 1.5	---	"	"	"	"	"	"
製造例 14	---	43	40	---	14.8	"	"	TAC 0.2	"	"	"	"	"	"
製造例 15	76	---	---	---	22	"	"	---	"	"	"	"	"	"
製造例 16	---	57	22.5	---	8	"	MAA 12	---	NL-450	"	"	"	"	"
製造例 17	---	---	63	27	"	"	AA 1.5	---	NL-180	"	"	"	"	"
製造例 18	---	80	---	10	"	"	"	---	"	5.3	"	0.7	"	6.0
製造例 19	---	"	---	"	"	"	"	---	"	10.6	"	1.4	"	12.0
製造例 20	---	"	---	"	"	"	"	---	"	3.2	"	0.2	5.9/94.1	3.4
製造例 21	---	"	---	"	"	"	"	---	"	2.4	"	0.9	26.5/73.5	"

* 有効成分重量に基づく

【 0 1 1 9 】

【 表 2 】

表 2 アクリル共重合体及びその水性分散液の特性値

項目 実験No.	水性分散液				Tg (℃)
	pH	粘度 (mPa・s)	固形分 (重量%)	粒子径 (μ m)	
製造例 1	7.3	20	50.1	0.28	-24
製造例 2	7.1	20	50.1	0.27	-24
製造例 3	7.1	40	50.3	0.28	-24
製造例 4	7.3	50	50.1	0.28	-24
製造例 5	7.2	40	50.0	0.26	-23
製造例 6	7.1	40	50.1	0.27	-43
製造例 7	7.2	30	50.2	0.28	-30
製造例 8	7.2	20	50.1	0.29	-23
製造例 9	7.3	20	50.1	0.28	-24
製造例 10	7.3	20	49.7	0.30	-24
製造例 11	7.1	40	50.3	0.28	-24
製造例 12	7.1	30	50.1	0.28	-23
製造例 13	7.2	20	50.1	0.27	-12
製造例 14	7.1	20	50.2	0.28	-11
製造例 15	7.0	20	50.1	0.29	-11
製造例 16	6.7	50	49.8	0.26	-12
製造例 17	7.1	40	50.0	0.28	+15
製造例 18	7.2	10	50.2	0.26	-24
製造例 19	7.3	50	50.2	0.25	-24
製造例 20	7.2	80	50.2	0.31	-24
製造例 21	7.1	00	50.1	0.24	-24

【 0 1 2 0 】〔繊維加工用架橋型樹脂水性組成物の作製〕

実施例 1

製造例 1 のカルボニル基含有アクリル系共重合体の水性分散液 重量部〔固形分約103.4重量部；共重合体として約100重量部；カルボニル基含有量約0.00296当量部

(なお「当量部」とは、100重量部を100gと読み替えたときの当量数をもって表すものとする)〕に、ヒドラジン誘導体(B)としてカルボジヒドラジド(CDH) 0.133重量部(約0.00296当量部；共重合体のカルボニル基 1 当量に対して約 1 当量)を添加して繊維加工用架橋型樹脂水性組成物を得た。得られた組成物は、固形分50.1重量

％、pH7.3、粘度120mPa・s（25℃、BH型回転粘度計20rpm）であった。

【0121】得られた架橋型樹脂水性組成物を用いて、前記に従って動的粘弾性特性測定を行い、さらに前記試験法に従って各種試験を行った。動的粘弾性特性測定結果（ゴム状領域の上限温度）及び各種試験結果を表4に示す。

【0122】実施例2～3及び比較例1

実施例1において、カルボジヒドラジドの使用量を変える以外は実施例1と同様にして、繊維加工用架橋型樹脂水性組成物を得た。得られた架橋型樹脂水性組成物を用いて前記に従って動的粘弾性特性測定を行い、さらに前記試験法に従って各種試験を行った。繊維加工用架橋型樹脂水性組成物の配合組成を表3に、該組成物の特性値、動的粘弾性特性測定結果（ゴム状領域の上限温度）及び各種試験結果を表4に示す。

【0123】比較例2

実施例1において、ヒドラジン誘導体(B)としてCDH 0.133重量部用いる代わりに、アジピン酸ジヒドラジド（ADH）0.240重量部（約0.00296当量部；共重合体のカルボニル基1当量に対して約1当量）を用いる以外は実施例1と同様にして、繊維加工用架橋型樹脂水性組成物を得

た。得られた架橋型樹脂水性組成物を用いて前記に従って動的粘弾性特性測定を行い、さらに前記試験法に従って各種試験を行った。繊維加工用架橋型樹脂水性組成物の配合組成を表3に、該組成物の特性値、動的粘弾性特性測定結果（ゴム状領域の上限温度）及び各種試験結果を表4に示す。

【0124】実施例1～16及び比較例3～9

実施例1において、製造例1のアクリル系共重合体を用いる代わりに製造例2～21のアクリル系共重合体をそれぞれ用いる以外は実施例1と同様にして、繊維加工用架橋型樹脂水性組成物を得た。得られた架橋型樹脂水性組成物を用いて前記に従って動的粘弾性特性測定を行い、さらに前記試験法に従って各種試験を行った。繊維加工用架橋型樹脂水性組成物の配合組成を表3に、該組成物の特性値、動的粘弾性特性測定結果（ゴム状領域の上限温度）及び各種試験結果を表4に示す。

【0125】なお、不飽和カルボン酸(d)を共重合していない製造例10により得られたアクリル系共重合体水性分散液は、機械的安定性が悪く、この分散液を用いた比較例6における捺染糊の配合は著しく困難であった。

【0126】

【表3】

表3 繊維加工用架橋型樹脂水性組成物の配合

実験 No.	種類	アクリル系共重合体 (A)			種類	ヒドラジン誘導体 (B)		
		使用量 水性分散液 (重量部)	共重合体 (重量部)	カルボニル 基含有量 (当量部)		使用量 (重量部)	ヒドラジド 基含有量 (当量部)	ヒドラジド 基/カルボ ニル基 (当量比)
実施例 1	製造例 1	206	100	0.00296	CDH	0.133	0.00296	1/1
比較例 1	"	"	"	"	"	0.0266	0.000592	0.2/1
実施例 2	"	"	"	"	"	0.0666	0.00148	0.5/1
実施例 3	"	"	"	"	"	0.240	0.00533	1.8/1
比較例 2	"	"	"	"	ADH	0.257	0.00296	1/1
比較例 3	製造例 2	"	"	0	CDH	0.133	0.00296	—
実施例 4	製造例 3	"	"	0.00178	"	0.0799	0.00178	1/1
実施例 5	製造例 4	"	"	0.00888	"	0.399	0.00888	"
比較例 4	製造例 5	207	"	0.0355	"	1.598	0.0355	"
実施例 6	製造例 6	206	"	0.00888	"	0.399	0.00888	"
実施例 7	製造例 7	"	"	0.00888	"	0.399	0.00888	"
比較例 5	製造例 8	"	"	0.00296	"	0.133	0.00296	"
実施例 8	製造例 9	"	"	"	"	"	"	"
比較例 6	製造例 10	208	"	"	"	"	"	"
実施例 9	製造例 11	206	"	"	"	"	"	"
実施例 10	製造例 12	"	"	"	"	"	"	"
実施例 11	製造例 13	"	"	"	"	"	"	"
実施例 12	製造例 14	"	"	"	"	"	"	"
比較例 7	製造例 15	"	"	"	"	"	"	"
比較例 8	製造例 16	208	"	"	"	"	"	"
比較例 9	製造例 17	207	"	"	"	"	"	"
実施例 13	製造例 18	211	"	"	"	"	"	"
実施例 14	製造例 19	224	"	"	"	"	"	"
実施例 15	製造例 20	206	"	"	"	"	"	"
実施例 16	製造例 21	"	"	"	"	"	"	"

【0127】

【表4】

表 4 繊維加工用架橋型樹脂水性組成物特性値及び各種試験結果

項目 実験 No.	水性組成物特性値			捺染加工布試験					ゴム状領域 上限値 (℃)
	pH	粘度 (mPa・s)	固形分 (重量%)	摩擦堅牢度 耐水性	耐バク レン性	耐ブロッ キング性	風合	吸光度 (A-A ₀)	
実施例 1	7.3	120	50.1	○	○	○	○	0.011	180
比較例 1	7.2	130	50.1	△	×	△～○	○	0.004	145
実施例 2	7.3	150	50.0	○	△～○	○	○	0.006	165
実施例 3	7.1	140	49.9	○	○	○	○	0.031	190
比較例 2	7.0	130	50.2	○	○	○	○	0.088	180
比較例 3	7.1	120	50.1	△	×	△	○	0.011	130
実施例 4	7.1	140	50.3	○	○	△～○	○	0.007	160
実施例 5	7.3	150	50.1	○	○	○	○	0.042	190
比較例 4	7.2	140	50.0	×	△	○	○	0.135	200
実施例 6	7.1	140	50.1	△～○	△～○	△～○	○	0.028	160
実施例 7	7.2	130	50.2	○	○	△～○	○	0.026	160
比較例 5	7.2	120	50.1	○	×	△	○	0.012	165
実施例 8	7.3	120	50.1	○	○	○	○	0.010	180
比較例 6	7.3	120	49.7	○	○	○	○	0.010	170
実施例 9	7.1	140	50.3	○	○	○	○	0.009	180
実施例 10	7.1	130	50.1	○	○	○	○	0.012	180
実施例 11	7.2	120	50.1	△～○	○	○	○	0.011	190
実施例 12	7.1	120	50.2	○	○	○	△～○	0.011	190
比較例 7	7.0	120	50.1	○	○	○	×	0.010	190
比較例 8	6.7	650	49.8	×	△	○	△～○	0.009	185
比較例 9	7.1	140	50.0	○	○	○	×	0.011	200
実施例 13	7.2	210	50.2	△～○	○	○	○	0.012	170
実施例 14	7.3	250	50.3	○	○	△～○	○	0.011	165
実施例 15	7.2	80	50.2	○	○	○	○	0.012	180
実施例 16	7.1	400	50.1	○	○	○	○	0.011	180

【0128】

【発明の効果】本発明の繊維加工用架橋型樹脂水性組成物は、アルキルフェニル系界面活性剤を実質的に含まず、特定の脂肪族アルコールポリオキシエチレンエーテル型ノニオン系界面活性剤を主成分として含む界面活性剤の存在下に、特定の(メタ)アクリル酸エステル(a)、シアン化ビニル単量体(b)、カルボニル基含有単量体(c)、不飽和カルボン酸(d)を必須成分として、それぞれ特定量を乳化共重合してなる、特定ガラス転移点(T_g)範囲のカルボニル基含有アクリル系共重合体(A)に対して、ヒドラジン誘導体(B)としてカルボジヒドラジドを特定量含有してなることを特徴とするものである。

【0129】上記のように構成することにより本発明の繊維加工用架橋型樹脂水性組成物は、室温乾燥程度の比較的穏やかな加工条件下で加工することができ、ホルムアルデヒドなどの有害物質の発生や、排水中へのアルキルフェニル系界面活性剤などの環境ホルモン原因物質の

混入がなく、且つ得られる樹脂加工繊維製品が優れた柔軟性と共に、堅牢度、耐洗濯性、耐ドライクリーニング性、不粘着性、耐熱性、耐候性等の諸物性を発揮することができる。

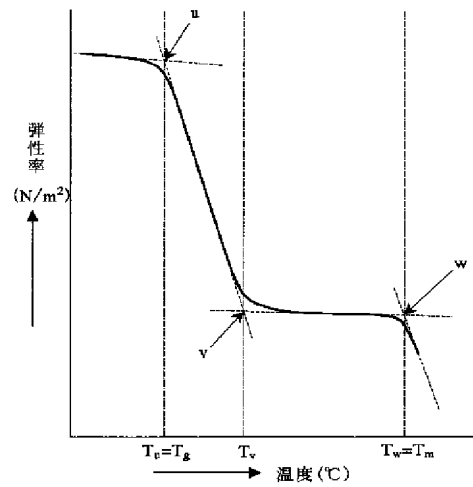
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、樹脂から形成されるフィルムの動的粘弾性特性を表す概念図である。

【符号の説明】

u：ガラス状領域及び転移域を表す曲線の交点。
v：転移域及びゴム状領域を表す曲線の交点。
w：ゴム状領域及び流動域を表す曲線の交点。
Tu：ガラス状領域及び転移域を表す曲線の交点の温度、ガラス転移点(T_g)と等しいものとして定義する。
Tv：転移域及びゴム状領域を表す曲線の交点の温度。
Tw：ゴム状領域及び流動域を表す曲線の交点の温度、軟化点(T_m)と等しいものとして定義する。

【 図 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ド' (参考)
/(C O S F 220/12		C O S F 220/12	
220:44		220:44	
220:58)		220:58	

F タ-ム(参考) 4J011 KA10 KA23 KA25 KB08 KB29
 4J100 AB02T AB03T AB04T AB07R
 AF06R AF10R AG02T AG03T
 AG04T AJ00S AJ02S AJ08S
 AJ09S AL03P AL04P AL08R
 AL66R AM02Q AM21R BA03R
 BA12R BA13R BA14R BA15R
 CA03 CA06 DA25 EA07 FA02
 FA20 JA11
 4L033 AB04 AC11 AC15 BA49 BA78
 CA18 CA19 CA20 CA21 CA26